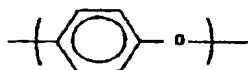


Japanese Patent Application Laid-Open No. 204260/1986

(JP-A-61-204260)

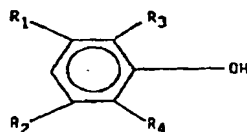
What is claimed is:

1. A process for producing a chemical composite, which comprises heat-treating a thermoplastic polymer having the following repeating unit such as a poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether)



and a synthetic rubber in the presence of a vulcanizing system, and co-vulcanizing a PPE-containing thermoplastic molding composition to obtain the chemical composite, wherein the PPE-containing thermoplastic molding composition comprises a composition containing

a) 100 parts by weight of a polymer of an ortho-substituted phenol represented by the following general formula:



wherein R_1 and R_2 independently represent a methyl group or hydrogen atom, and R_3 and R_4 represent an n-alkyl group up to 6 carbon atoms, or R_3 represents a hydrogen atom and R_4 represents a tertiary alkyl residue having up to 6 carbon atoms

b) 0 to 20 parts by weight of a polyalkenylene,
 c) 0 to 100 parts by weight of a styrenic polymer, and
 d) other additive on the situation, and
 and the following double bond-containing rubber:

1. a SBR rubber,
2. a BR rubber,
3. an IR rubber,
4. an IIR rubber,
5. a mixture of said rubber 1 to 4 or

6. a rubber recited in any one of the rubbers 1 to 5, which comprises a CIIR rubber up to 80% by weight, a NR rubber up to 95% by weight, a CR rubber up to 60% by weight or a NBR rubber up to 25% by weight,

which contains a filler and a plasticizer.

2. A process according to Claim 1, wherein the rubber comprises a stearic acid, a zinc oxide, a filler, a plasticizer and a vulcanization-activating agent.

3. A process according to Claim 2, wherein the vulcanization-activating agent is a sulfur-containing compound.

4. A process according to any one of Claims 1 to 3, wherein the rubber further comprises a polyoctenylene.

5. A process according to any one of Claims 1 to 4, wherein the co-vulcanizing is carried out at 140 to 200°C for 30 seconds to 10 minutes, especially at 150 to 180°C for 90 to 300 seconds.

6. A process according to any one of Claims 1 to 5, wherein a temperature of the rubber mixture in the early co-vulcanizing is 40 to 80°C, especially 60 to 75°C.

7. A process according to any one of Claims 1 to 6, wherein R_1 and R_2 are a hydrogen atom, and R_3 and R_4 are a methylene group.

8. A process according to any one of Claims 1 to 7, wherein

the component b) is 5 to 15 parts by weight of a polyalkenylene, especially a polyoctenylene.

9. A process according to any one of Claims 1 to 8, wherein the component c) is 5 to 100 parts by weight of a high impact styrenic polymer.

10. A process according to any one of Claims 1 to 9, which uses less than 3 parts of an accelerator relative to 100 parts of the rubber.

11. A process according to any one of Claims 1 to 10, which comprises injection molding of the one-step or two-step method to produce the chemical composite.

12. A process according to any one of Claims 1 to 11, which uses a SBR-rubber and/or a BR-rubber.

13. A process according to Claim 12, which uses a powdered E-SBR-rubber.

14. A process according to any one of Claims 1 to 11, which uses a NR/SBR- or NR/BR/SBR-rubber mixture comprising more than 50% by weight of NR rubber.

15. A process according to any one of Claims 1 to 11, which uses a CR/SBR/NBR-rubber mixture comprising a CR-rubber and a NBR-ruber in proportions of not less than 50% by weight and not more than 25% by weight, respectively.

16. A process according to any one of Claims 1 to 11, which uses a CR/SBR rubber mixture comprising a CR rubber in a proportion of not less than 50% by weight.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-204260

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 L 71/04
//C 08 L 71/04
21:00

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)9月10日

7019-4J

6714-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑭ 発明の名称 ポリフェニレンエーテルを基礎とする成形用組成物を一方としそして硫黄で加硫し得る二重結合含有ゴムをもう一方とする化学的複合体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-44321

⑰ 出 願 昭61(1986)3月3日

優先権主張 ⑱ 1985年3月4日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3507506.6

㉑ 1985年10月18日 ㉒ 西ドイツ(DE) ㉓ P3537154.4

㉔ 発 明 者 ハンス・ヤダムス ドイツ連邦共和国、マルル、ヘルフェステル・ストラーセ、8

㉕ 発 明 者 クラウス・ペーテル・リヒテル ドイツ連邦共和国、マルル、ダムストラーセ、18

㉖ 出 願 人 ヒュールス・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、マルル、クライス・レックリングハウゼン(番地無し)

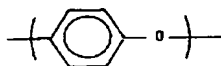
㉗ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ポリフェニレンエーテルを基礎とする成形用組成物を一方としそして硫黄で加硫し得る二重結合含有ゴムをもう一方とする化学的複合体の製造方法

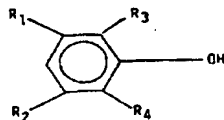
2. 特許請求の範囲

1) 例えばポリ-(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の如き、下記繰り返し単位



を有する熱可塑性重合体を一方としそして合成ゴムをもう一方として加硫系の存在下に熱処理することによって複合体を製造するに当たって、化学的複合体を、以下の組成

a) 100重量部の、一般式



(式中、R₁ および R₂ は互いに無関係にメチル

基および水素原子でありそして R₃ および R₄ は炭素原子数 6までのn-アルキル基を意味するかまたは R₃ が水素原子でそして R₄ が炭素原子数 6までの第三-アルキル残基である。)

で表されるオルト置換フェノール類の重合体、

b) 0~20重量部のポリアルケニレン、

c) 0~100重量部のスチレン重合体、

d) 場合によっては他の添加物

および下記の、フィラーおよび可塑剤含有の二重結合含有ゴム:

1. SBR-ゴム

2. BR-ゴム

3. IR-ゴム

4. IIR-ゴム

5. 1~4のゴム相互の混合物

6. 80重量%まで CIIR-ゴムに、95重量%まで NR-ゴムに、60重量%まで CR-ゴムにまたは25重量%まで NBR-ゴムに替えられている 1~5のゴム

より成るPPE-含有熱可塑性成形用組成物を共加硫することによって製造することを特徴とする、上記複合体の製造方法。

- 2) ゴムがステアリン酸、酸化亜鉛、フィラー、可塑剤並びに加硫活性化剤を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3) 加硫活性化剤として硫黄含有化合物を用いる特許請求の範囲第2項記載の方法。
- 4) ゴムが追加的にポリオクテニレンを含有する特許請求の範囲第1~3項のいずれか一つに記載の方法。
- 5) 共加硫を140~200℃の温度で30秒~10分の間、殊に150~180℃のもとで90~300秒の間に実施する特許請求の範囲第1~4項のいずれか一つに記載の方法。
- 6) ゴム混合物の物質温度が共加硫の始めに40~80℃、殊に60~75℃である特許請求の範囲第1~5項のいずれか一つに記載の方法。
- 7) R_1 および R_2 は水素原子を意味しそして R_3 および R_4 はそれぞれメチレン基である特

第12項記載の方法。

- 14) NR/SBR- またはNR/BR/SBR-ゴム混合物を用い、その際NR-ゴムの割合が50重量%以上である特許請求の範囲第1~11項のいずれか一つに記載の方法。
- 15) CR/SBR/NBR- ゴム混合物を用い、その際CR-ゴムの割合が50重量%以上でありそしてNBR-ゴムの割合が25重量%以下である特許請求の範囲第1~11項のいずれか一つに記載の方法。
- 16) CR/SBR- ゴム混合物を用い、その際CR-ゴムの割合が50重量%以上である特許請求の範囲第1~11項のいずれか一つに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリフェニレンエーテルを基礎とする成形用組成物(以下、PPE-材料とも称する)を一方としそして硫黄で加硫し得る二重結合含有ゴムをもう一方とする堅い複合体の製造方法並びにこの方法で得られる該複合体に関する。

唯一つの材料は、物質に求められる全ての性

質をしばしば有することができない。かゝる一

- 許請求の範囲第1~6項のいずれか一つに記載の方法。
- 8) 成形用組成物の成分b)として5~15重量部のポリアルケニレン、殊にポリオクテニレンを用いる特許請求の範囲第1~7項のいずれか一つに記載の方法。
- 9) 成形用組成物の成分c)として5~100重量部の耐衝撃性スチレン重合体を用いる特許請求の範囲第1~8項のいずれか一つに記載の方法。
- 10) 100部のゴムを基準として3部より少ない促進剤を用いる特許請求の範囲第1~9項のいずれか一つに記載の方法。
- 11) 化学的複合体を一段階または二段階の射出成形法によって製造する特許請求の範囲第1~10項のいずれか一つに記載の方法。
- 12) SBR-ゴムおよび/またはBR-ゴムを用いる特許請求の範囲第1~11項のいずれか一つに記載の方法。
- 13) 粉末状E-SBR-ゴムを用いる特許請求の範囲

質をしばしば有することができない。かゝる一
緒にできない性質の組み合わせには、例えば高
い強度とゴム弾性とのそれまたは一方の高い硬
度および堅さともう一方の滑り防止性とのそれ
がある。

唯一つの材料が有することのできない性質を
持つ構造部材に仕上げる為に、色々な材料の部
分でそれを構成する。この種の物質の機能を有
効化する為に、種々の材料の部分間にしっかりと
した結合がしばしば必要とされる。

熱可塑性合成樹脂とゴムとで組成される物質
は一般に機械的固定、接着または特別な共加硫
助剤の使用下での共加硫によって結合される。

機械的固定では、僅かな要求に対しては力での
十分な締め付けだけで達成される。

接合は多くの場合多大な費用を掛けてのみ行
うことができる。接着剤を使用する場合には、
しばしば追加的な材料の問題がある。

自体最善の方法は、堅い成形材料とゴム組成
物とを共加硫するものである。現今の専門知識

状況によれば、これは堅い成形材料の表面の前処理および/またはゴム組成物の特別な仕上げを一般に必要とする。

熱可塑性合成樹脂の表面処理の可能な方法〔L.H. ニツシェ(Nitzsche)、カウチュック・ウン・グミー、クンストストッフ(Kautschuk + Gummi, Kunststoffe)36、572 ~ 576 頁(1983)参照〕、例えば、ビニルピリジン-ラテックス：レゾルシンおよびホルムアルデヒドより成る水溶液を塗布するものである〔アルンテ-オブチベルト-グループ・ヘキスタ(Arnitz-Optibelt-Gruppe Höxter)によって編集された研究論文の“V字型ベルト”、エルンスト・ヘイヤー社(Ernst Heyer)出版、エッセン(Essen)、第83頁、(1972)〕。他の方法によると、熱可塑性樹脂の表面をイソシアネートのベンジン溶液で処理する〔バイエル-タッシュンブッフ・フューア-グミー-インダストリー(Bayer-Taschenbuch für Industrie)、1963、第254 頁参照〕。しかしゴム組成物も接着性添加物で仕上げてよい。

の方法が多くの場合、たとえばEPR-ゴムの場合の如くエラストマーが二重結合を有していない場合でさえも、エラストマー層と合成樹脂層との間に優れた結合をもたらすと主張している。

実際には、この方法は以下の相当な欠点を有している：

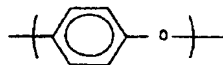
得られる接着強度がこの種の複合体系の工業的用途分野にとってまだ充分でないと見るべきである。

純粋なポリフェニレンエーテルは、加工し難いことおよび切り欠き衝撃強度が不充分である為に、経済的には第二義的な役割しか果たしていない。全てのPPE-含有重合体混合物が、結合性が明らかに悪い重合体を添加物として含有している。従って、10%以上の割合でスチレン重合体を含有している経済的に興味のある重合体混合物には、上記の方法は適していないかもしれない。

工業的用途にとっては、接着特性が研究されたフィラー-不含有系に比較して悪いはずのフィ

例えばレゾルシン、ホルムアルデヒド-供与体珪酸、二酸化亜鉛および脂肪酸より成る組み合わせが適している〔W. クリーマン(Kleemann)、ミッシュンゲン・ヒューア-ディ-エラストヘルアルバイテング(Mischungen für die Elastverarbeitung)、ライプティヒ、1982、第300 頁〕。

しかしSBR-およびEPR-ゴム並びにポリブタジエンが長時間熱処理した後に望ましくないことに特定の合成樹脂に著しく付着することも公知である。下記繰り返し単位



によって表されるこの合成樹脂にはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン-エーテル)、ポリスルホンおよびポリカルボナートが含まれる。この構造単位を有していないポリスチレンの場合には、接着力が6倍以上少ない〔P. ドレイフス(Dreyfuss)、M.L. ルンゲ(Runge)、J. Appl. Pol. Sci., 23、1863~1866〕。この著者は、こ

うな含有ゴムが用いられる。

- この複合体は合成樹脂に比較して安定でない。
- 更に、著しい欠点の内には処理時間が異常に長いということがある。

このような状況のもとで、この方法が更に発展してないことも工業的に利用できないことも驚くべきことでもない。

この方法が、かゝる問題にも係わらず一度詳細に見てみると、一定の熱可塑性樹脂と合成ゴムとの物理的複合体を製造することが著者には重要であると確認されるかもしれない。特に冷間流動が、記述するように防止されるはずである。化学的複合体を避けられるはずであり、このことで接着力がゴムの架橋度の増加と共に減少することが判ることになる〔A. アーゴン(Ahagon)、A.N. ゲント(Gent)、“J. Polym. Sci.: Polym. Phys.” 第13版、1285頁(1975)要約参照〕。

この実験を追実験してみると、引用した論文に記載されているように接着強度が決して良くないことが判った(比較例参照)。個々の場合

には、ゴムが熱処理の過程で脆弱になるので、分離力を測定できない。

本発明の目的は、次の要求を満足する、PPE-含有熱可塑性成形用組成物とエラストマーゴムとの複合体の製造方法を提供することである：

1. ポリフェニレンエーテルだけでなく一般にポリスチレンをも含有するPPE-成形用組成物を用いることができるべきである。
2. 複合体が好ましくは数分間で製造できるべきである。
3. 接着強度が公知の複合体系に比較して改善されるべきである。
4. 複合体系が炭化水素に比較して安定しているべきである。

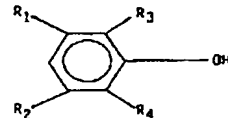
本発明者は、ドレイフス(Dreyfuss)およびルンゲ(Runge)の意見に反して、PPE-含有材料と、硫黄で加硫し得る二重結合含有の特定のゴムとの化学的複合体を製造した場合には優れた接着強度が達成されることを見出した。これは、共加硫を好ましくは30秒～10分の間に140～200

℃の温度範囲で実施すること含まれる。ゴム混合物の物質温度は共加硫以前に40～80℃でありそして促進剤の割合は100重量部のゴムを基準として3%以下である。この方法の更に詳細は特許請求の範囲から判る。更に本発明の対象はこの方法によって得られる共加硫物である。

次に先ずPPE-含有成形用組成物の成分を以下に記す：

- a) PPE
- b) ポリアルケニレン
- c) スチレン重合体
- d) 添加物

ポリフェニレンエーテルa)としては、一般式



(式中、 R_1 および R_2 は互いに関係なくメチル基または殊に水素原子を意味しそして R_3 が水素原子で、 R_4 が炭素原子数6までの第三アルキル残基、例えば第三-ブチル基で

あるかまたは R_3 および R_4 は互いに無関係に炭素原子数6までのn-アルキル基を意味する。)

で表される置換フェノールを基礎とする重合体が適している。殊に2,6-ジメチルフェノールを用いるのが有利である。勿論、上記のフェノール類の混合物も用いることができる。0.4～0.7mℓ/gの極限粘度(クロロホルム溶液にて25℃のもとで測定)を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニルエーテル)を用いるのが特に有利である。

ポリフェニレンエーテルは例えば錯塩形成剤例えば臭化銅およびモルホリンの存在下に2,6-ジメチルフェノールから製造できる(ドイツ特許出願公開第3,224,692号および同第3,224,691号明細書参照)。このものは一般に粉末または顆粒として用いる。

ポリアルケニレンb)はシクロアルケンの開環あるいは環員増加重合によって製造される(K.J.イビン(Ivin)、T.サエグサ(Saegusa)「開環

重合(Ring-opening Polymerisation)」、第1巻、エルセビア・アプリ・サイエンス出版社(Elsevier Appl.Sci.Publishers)、ロンドン、特に第121～183頁(1984)参照)。

特にポリオクテニレンが有利である(A.ドレクスラー(Dräxler)、「カウチュック+グミ-クンストstoff(Kautchuk + Gummi, Kunststoff)」、1981、第185～190頁参照)。シス-およびトランス-二重結合を色々な割合で有し並びにJ-値が色々でありそして相応して種々の分子量を持つポリオクテニレンが文献に記載の方法によって得られる。50～350mℓ/g、殊に80～160mℓ/gの粘度(0.1%トルエン溶液にて測定)を有するポリオクテニレンが有利である。このものの二重結合の55～95%はトランス型で存在している。

ポリフェニレンエーテルとポリオクテニレンとを基礎とする成形用組成物はドイツ特許出願第P 3,436,7820.2号および同第P3,442,273.0号に記載されている。

成分c)としてはスチレン単一重合体および/または耐衝撃性スチレン重合体を用いることができる。

スチレン単一重合体はラジカル塊状重合または懸濁重合によってスチレンから公知のように製造される。これらの分子量は150,000 ~ 300,000 である〔“クンストstoff-ハンドブック”(Kunststoff-Handbuch)、第V巻、ポリスチレン、カール・ハンザ(Carl Hanser)出版社、ミュウヘン、(1969)およびウルマンス・エンサイクロペデア・デア・テヒニッセン・ヘミエ(Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie)、第4版、第19巻、ヘミエ(Chemie)出版社、ウィーンハイム、(1980)参照〕。

特に有利に用いられる耐衝撃性スチレン重合体は、ポリ-シス-ブタジエンのスチレン溶液を塊状で、溶液状態でまたは水性分散物の状態で重合することによって公知のように得られる。いわゆる混成法の場合にはスチレン-ゴム溶液を塊状予備重合し、次いで水性分散物状態で最

定する。

粒子の容積(等直径の三乗)を用いて分布曲線を書きそしてそれから容積平均を計算する。評価する為に少なくとも2,000個の粒子を関与させる。

PPE-成形用組成物は場合によっては他の添加物、例えば安定剤、加工助剤、発泡剤および金属繊維、カーボンブラック、グラファイトおよび金属製フリッター、二酸化チタンおよび硫化亜鉛を含有している。PPE-材料中の補強材の割合は、成形用組成物全量を基準として50%まで、防炎剤のそれは15%までそして他の全ての添加物の合計は5%までである。

防炎剤としては特に芳香族系リン化合物、例えばトリフェニルフォスフィンオキシドおよびトリフェニルホスフェートが適している。通例のハロゲン含有防炎剤も用いることができる。この場合ハロゲン含有有機系化合物、例えばH. フォゲル(Vogel)の“合成樹脂の防炎化(Flamm-schutzmittel von Kunststoffen”、フッチヒ(Hü-

後まで重合する(例えば米国特許第2,694,692号および2,862,906号明細書参照)。

軟質相の粒度の調整はいわゆる相逆転の前に予備重合の段階で公知のように行う。場合によっては公知の連鎖調整剤および/またはラカル開始剤の存在下に実施してもよい。例えば攪拌速度と得られる耐衝撃性重合体におけるゴム粒子の粒度および分布との関係の如き詳細は当業者者に知られている〔例えば“フリーガード・ブリット、ポリ、ジェイ”(Freeguard Britt. Polym. J.), 6、第203 ~ 228頁(1974)参照〕。

エラストマーゲル相における粒子の直径は一般に10 μm 以下、殊に3.5 μm 以下である。平均直径(容量平均)は1 ~ 5 μm の範囲内である。しかしこの場合、直径が0.5 μm 以下であるかまたは10 μm 以上である粒子は考慮されない。

平均粒度(容量平均)は、電子顕微鏡薄層撮影から粒子の等面積の円形の直径の(等直径)を測定しそしてその平均を取ることによって測

定する(thig) 出版社出版の研究論文、第94頁および102頁に記載されているものが適している。この場合ハロゲン含有重合体、例えばハロゲン含有ポリフェニレンエーテル(ドイツ特許出願公開第3,334,068号明細書)または臭素化オリゴマーあるいはポリスチロールも適している。これらの化合物は30重量%より多いハロゲンを含有しているべきである。ハロゲン含有防炎性化を用いる場合には、相乗効果を用いるのが有利である。アンチモン、ほう素および錳の化合物が適している。これらは一般に、熱可塑性組成物を基準として0.5 ~ 10重量%の量で用いる。

適する安定剤には有機系ホスフィット、例えばジデシルフェニルホスフィットおよびトリアルールホスフィット、立体妨害フェニル類並びにテトラメチルピペリジン、ベンゾフェノン、およびトリアゾール誘導体が含まれる。

PPE-材料は各成分を溶融状態で混合することによって製造できる。最初に一成分を溶融し、得られる溶融物を残りの成分と混合するのが有

利である。他の可能な方法は、全ての成分を一緒に溶解しそして混合することである。

250 ~ 350 °C で、特に 260 ~ 300 °C の溶解温度および 0.3 ~ 10 分、殊に 0.5 ~ 3 分の滞留時間を用いるのが有利である。

溶解および混合の為に、高い粘性溶解物を処理する為の連続的にまたは不連続的に稼働する普通の装置が適している。特に適しているのは二本スクリュウ式ニーダーおよびコニーダー (Kokneter) である。

PPE-材料を、コンパウンド化による替わりに他の方法、例えば各成分を溶剤混合物から沈殿させることによって製造することも可能である。共通の溶剤としては、例えばトルエンが適しており、沈殿剤としては例えばメタノールが適している。重合体混合物は、ドイツ特許出願 P33 37 629.8 号に従って溶剤を蒸発させることによって得ることができる。

ゴム成分としては硫黄で加硫し得る次の二重結合含有ゴムが適している：

実際の意義が無い程に長時間を必要とし且つ煩雑である。最も最近には、ドイツ特許出願公開第 2,822,148 号明細書に記載されている方法が初めて工業的に実施された。この方法は、ゴム成分を溶解した状態で、水溶性アルミニウム塩および水ガラスを含有するフィラー水性懸濁物と一緒にすることに特徴がある。フィラー水性分散物が 3.0 ~ 3.7 の pH-値を有しているだけでなく、この分散物をゴム成分と一緒にする際に、得られる混合物においても同様にこの pH-値が維持されるような量の鉱酸を添加することが重要である。

ボール状のゴムからまたはフィラー含有粉末状ゴムから出発するとしてもどちらでも、共加硫性ゴム混合物は常にフィラー、例えばカーボンブラックまたは珪酸、エキステンダー例えば鉱油、加硫剤例えば硫黄、加硫促進剤および老化防止剤を含有している。特に適する加工助剤はポリオクテニレンである (A.ドレクスラー (Dräxler)、"Kautschuk + Gummi, Kunststoffe"、

1. スチレン-ブタジエン-ゴム

この場合 18 ~ 40 重量 % のスチレン含有量の E-並びに L-SBR-ゴムが重要である。オイルエキステンダー含有 SBR-ゴムも適している。ゴムはボール状で存在していてもよい。しかし加工する為には、粉末状のフィラー含有ゴムから出発するのが経済的である。

E-SBR-ゴムは公知のように、15 ~ 40 重量 % のスチレンと相応する 85 ~ 60 重量 % のブタジエンとをエマルジョン状態で重合することによって製造する。かかるゴムは例えばブンナベルケ・ヒュルス (Bunawerke Hüls) GmbH 発行の社内報の BUNA EM No. 601、1982 年 9 月号に記載されている。このもののムーニー粘度 ($ML_{(1+4), 100^\circ C}$) は 30 ~ 120 である (ムーニー (Mooney)、ラバー・ケミ、・テヒニ、30、460 (1957))。

特に粉末状のフィラー含有 E-SBR-ゴムが有利である。

粉末状のフィラー含有ゴムを製造するには、色々な一連の方法がある。しかし多くの方法は、

1983、第 1037 ~ 1043 頁)。

加える鉱油はパラフィン系、ナフテン系または芳香族系でもよい。

2. ブタジエン-ゴム

BR-ゴムは、Li-触媒をまたは Co-触媒を用いて製造されているかどうかに関わらず適している。シス-1,4-異性体の割合もこの種類のゴムの適合性に何ら影響を及ぼさない。加工助剤としてポリオクテニレンを用いることもこの場合有利である。

3. イソブレン-ゴム

合成 IR-ゴムは、Ti-触媒をまたは Li-触媒を用いて製造されているかどうかに関わらず適している。天然ゴムは混合成分としてのみ適している。3,4-IR も用いることができる。従ってシス-1,4-/トランス-1,4-あるいは 1,2-および 3,4-含有量は接着性に影響を及ぼさない。

4. イソプテン-イソブレン-ゴム

更に IIR-ゴムは直接的に適している。ハロゲン化変成物は他の混合成分を必要とする。

5. 次の種類のゴム相互の混合物: SBR, BR, IR および IIR

これらの混合物は二または三成分より成るものが好ましい。SBR-およびBR- ゴムとの種々の割合の混合物で特に良い結果が得られる。

6. NR-, CR-, NBR-および/ または CIIR- ゴムを含有するゴム混合物

ゴム成分 1~5 と上記の種類のゴムとの混合物が適しており、その際後者の割合が95重量%まででもよい。個々の挙げた種類のゴムの最高の割合は特許請求の範囲 1 に記してある。

NR-/SBR-およびNR-/BR-/SBR-ゴム混合物が特に適しており、この場合 NR-ゴムの割合は95重量%まででありうる。

他のゴム混合物は CR-, SBR-およびNBR-ゴムを含有している。ゴム混合物の重量を基準として、CR-ゴムの割合は40重量%に達してもよく、NBR-ゴムのそれは25% までに達してもよい。三番目の特に有利なゴム混合物は45重量%までのCR-ゴムを含有しそして他の成分としてSBR-ゴ

ムを加硫条件に委ねる。堅い成形体とゴムとのぶつかりはプレス成形、射出成形または押出成形によって行い、その際ゴムの選択は物質粘度に関連して選択された成形法によるべきである。

二段階の射出成形法の場合には、二色射出成形体 (Zweifarbenspritzteilen) の二段階製法の場合と同様に行う。はめ込み部材 (Einlegeteil) としてPPE-材料より成る成形体を用いる。射出成形機のシリンダー部およびスクリュウ部はゴム加工用で知られるように取り付けられておりそしてこれら装置を加硫温度に加熱できる。

最適な加硫条件は選択されるゴム混合物、特にその加硫系、および成形体形態に依存している。詳細には前出のW. ホフマンの本の第255 頁以後に記載されている。この本には、ジエン-ゴムとステアリン酸、酸化亜鉛、フィラー (例えばカーボンブラック)、可塑化油並びに加硫活性剤との混合物を用いるのが有利であることも記載されている。特に硫黄含有加硫活性剤を

ムを含有している。

SBR-, BR-, IR-, IIR-ゴムまたはこれらの混合物において25重量%までをNBR-ゴムに替えた場合、別の適する種類のゴムが得られる。

上記の種類のゴムの製造は文献で知られる方法に従って行う (W. ホフマン (Hofmann), "カウチュクテヒノロジー (Kautschuktechnologie)", セントナー (Centner) 出版社、シュットガルト、1980)。

共加硫の方法:

堅く且つゴム弾性のある成形材料から構成される成形体の製造は、一段階または二段階で行う。

一段階法の場合には、固方の溶融物を一つの型において反応させそして冷却して成形体にする。

二段階法の場合には、プレス成形、射出成形または押出成形によって製造したPPE-材料より成る成形体に、場合によっては予備成形されたゴム組成物をぶつけ (beaufschlagen) そしてこの

用いるのが有利である。

シリンダー中のゴム混合物の物質温度は40~80、殊に60~75℃の範囲が適している。

適する装置温度は140~200℃、特に150~180℃である。スチレン樹脂の割合が多くそして加熱状態での形状安定性を低下させる燃焼防止剤を含有するPPE-材料を用いる場合には、温度を上記の温度範囲の下の方の域で選択する。

加硫時間は30秒~10分、殊に90~150秒である。

二段階押出成形法でぶつけ合わせそして完全加硫する際には、例えば最初の段階に製造されるPPE-材料製プロフィール、例えば管状物をゴムで被覆しそして場合によっては加圧下に加硫する。PPE-材料製の板状物、フリース状物、織物、伊過材等でも同様に実施する。

一段階射出成形法の場合には、例えば発泡したコア部分と他の材料より成る外側被覆部とを有する射出成形物を製造する為の公知の二成分法 (K. Mメルバルド (Mörwald), "プラストヘ

ルアルバイター(Plastverarbeiter)"、28、(1977)、第 305~310 頁) またはコア層用の補強された材料と外側層の補強されていない材料とを用いる二成分法または一段階二色射出成形法と同様に実施する。この場合には、ゴム加工の為に別に装備された熱可塑性樹脂加工用射出成形機械を用いる。この装置を、PPE-材料の固化温度以下にあるべき前記加硫温度に加熱する。

共加硫可能な組成物から例えば以下の物質が製造される:

ブレーキ用およびクラッチ用円板、ゴム被覆したロール; びん、管状- およびホース状連結手段、外装部材; 膜状物、スリーブ、パッキン骨格; 制御および、力伝達の為の液圧でまたは気体力学的に稼働する装置の部材; 消音性および防振性の、衝撃- および放射線吸収性建材; スプリング要素; PPE-補強されたゴム製プロフィール; コン43アーベルト、摩擦ベルト(Antriebsriemen)、車両用グリップ; ビデオ- およびオーディオ- テープ機器の為の反動推進ロール;

4370, マール 1)。この生成物の他の性質は雑誌"カウチュック、グミー、kunststoffe"(Kautschuk, Gummi, Kunststoffe)、1981、第 195~190 頁並びにヒュルス-メルクブラッテ(説明書)NO. 2247"ベステナマア(VESTENAMER) 8012 に記載されている。このポリオクテニレンは例えばK.J.イビン(Ivin)、"オレフィン・メタテシス(Olefin Metathesis)"、アカデミック・プレス(Academic Press)、第236 頁以降、1983、およびそこに記載された他の文献に従って製造することもできる。

実施例 1.1 と同様 45 ml/g の J-値を有するポリフェニレンエーテルを製造しそしてトルエン中でポリオクテニレンと一緒にする。PPE-材料の製造は実施例 1.1 に記載の如く行う。

1.3) 78 重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)と22重量部の耐衝撃変成ポリスチレンとより成る重合体混合物。

耐衝撃性スチレン重合体としては、ヒュルス・アクチエンゲルシャフト(HULS AKTIENGE-

キタビラー構成要素。

実施例:

1. PPE-材料:

1.1) 68 ml/g の J-値を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)

このポリフェニレンエーテルは2,6-ジメチルフェノールを酸化連結反応させ、この反応を中止しそして次にドイツ特許出願公開第3,313,864 号および同第3,323,777 号明細書に従って反応抽出することによって得られる。溶剤は蒸発によって除き、溶融物を脱気押出成形機で押出成形しそして次いで顆粒化する。

1.2) 90重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) および10重量部のポリオクテニレンより成る重合体混合物。

120 ml/g の J-値および80% のトランス-型含有量のポリオクテニレンを用いる。かゝる生成物はVESTENAMER(登録商標)8012 の名称で市販されている(製造元: ヒュルス・アクチエンゲルシャフト(HULS AKTIENGESELLSCHAFT)、D-

SELLSCHAFT) 社、D-4370, マールのベスチロン(VESTYRON:登録商標) 616 を用いる。この生成物の性質はパンフレット"kunststoffe von hülsls, VESTYRON"、1979年 9月出版に記載されている。

50 ml/g の J-値のポリフェニレンエーテルを、2,6-ジメチルフェノールを酸化連結反応させ、この反応を中止しそして次にドイツ特許出願公開第3,313,864 号および同第3,323,777 号明細書に従って反応抽出することによって得る。ドイツ特許出願第3,327,629号明細書に従ってこのポリフェニレンエーテルとゴム変成ポリスチレンとの78:22 の重量比の混合物を製造する。

1.4) 60重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、30重量部の耐衝撃変成ポリスチレンおよび10重量部ポリオクテニレンより成る重合体混合物。

耐衝撃変成ポリスチレンとしてのベスチロン 616 およびポリオクテニレンとしてのベステナ

アマ(登録商標)8012を用いそして実施例1.3の如く実施する。

- 1.5) 60重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、30重量部のスチレン単一重合体および10重量部のポリオクテニレンより成る重合体混合物。
- スチレン単一重合体としてはベスチロン 114——ヒュルス・アクチエンゲセルシャフト(HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT)社、D-4370、マールの生成物——を用いる。この生成物の性質データは、パンフレット“クンストstoff・ホン・ヒュルス、ベスチロン(Kunststoffe von hÜls, VESTYRON)”、1983年9月出版に記載されている。その他は実施する1.4と同様に実施する。
- 1.6) 52重量部のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)および48重量部の耐衝撃変成ポリスチレンより成る重合体混合物。
- 実施例1.3と同様に実施する。
2. ゴム:
- 2.1) カーボンブラックを充填した可塑剤含有

Rein-Chemie)、D-6800 マンハイム]、

- | | | |
|-----|--|--------------|
| 1.8 | 硫黄、 | } 加硫系
S 1 |
| 1.3 | N-シクロヘキシル-1-ベンゾ
チアゾールスルヘンアミド) | |
| 0.8 | テトラメチルチウラム-ジ
スルフィド | |
| 0.5 | ジフェニルグアニジン | |
| 0.3 | ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 | |
| 40 | 市販の芳香族系鉱油可塑化ワックス
(例えばガルフ社(Gulf)のel 3002 抽出物)。 | |

この粉末パッチを射出成形機において直接的に用いる。

- 2.2) ローラー用シート(Walzfell)としてのカーボンブラック充填の可塑剤含有E-SBR-ゴム混合物
- 2.1の一部を50℃で5分間ロール掛けして、2mmの厚さのシートとし、これを25mmの幅の被覆用帯状物に切断しそして射出成形機において用いる。

E-SBR-粉末状ゴムを、次の成分を混合することによって製造する:

- | 重量部 | 材料 |
|-----|--|
| 160 | 100重量部のE-SBR-ゴム(スチレン含有量23重量%)および60重量部のカーボンブラック【ヒュルス・アクチエンゲセルシャフトの社内報、1983年10月号No.5214“ヒュルストフハルチゲス・カウチュックプルファ・(Füllstoffhaltiges Kautschukpulver)BUNA EM”】より成るゴム粉末、 |
| 1 | ステアリン酸、 |
| 4 | 酸化亜鉛、 |
| 1 | N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、 |
| 2.5 | 光およびオゾンに対する市販の老化防止剤【アンチルックス(Antilux) III】、広い分子量分布および大きい分子量平均を有するパラフィン系ワックスが適している【製造元: ラインヘミー社(|

2.3) ブナ(BUNA:登録商標)EM 1502

ヒュルス・アクチエンゲセルシャフト(HÜLS AKTIENGESELLSCHAFT)社、D-4370、マールのパンフレット“ブナ・イーエム(BUNA EM)”、1982年9月、第4版に記載されいるようなE-SBR-ゴムが適している。この種類のゴムは、ルンゲ(Runge)およびドライフス(Dreyfuss)によって挙げられた種類、グッドリッチ・ガルフ・ケミカルス・インコーポレーテッド(Goodrich-Gulf Chemicals Incorporated)社のアメリポール(AMERIPOL:登録商標)1502に相当する。このSBR共重合体は23重量%のスチレンを含有している。この著者の記述に相応して、カーボンブラック不含混合物の為の次の組成物を組成させる:

- | 重量部 | 材料 |
|-----|-------------------|
| 100 | BUNA(登録商標)EM 1502 |
| 1 | ステアリン酸 |
| 4 | 酸化亜鉛 |
| 5.7 | ラウロイルベルオキシド |

このものおよび以下の全ての混合物は実験室

用ロール——300 ϕ × 450mm ——で製造する。
ロール温度は常に50℃であり、混合期間は30分である。加硫時間を決める為に、加硫計量曲線を取る。

2.4) ブナ(BUNA:登録商標)CB 35 NF

ヒュルス・ゲー・エム・ベー・ハー(HULS GmbH)とバイエル・アー・ゲー(Bayer AG)のパンフレット“ブナ・シービー(BUNA CB):ブタジエンカウチュック・ヒュア・ジ・グミーインダストリー(Butadien-Kautschuk für die Gummiindustrie)”(商品番号KA 30996、83年4月出版)に記載されているようなポリブタジエンが通している。この種類のゴムは、ルンゲ(Runge)およびドライフス(Dreyfuss)によって挙げられた種類、ファイアストーン・タイヤ・アンド・ラバー・カンパニー(Firestone Tire und Rubber Comp)社のジエン35NFA(Diene 35 NFA)(リチウムタイプ、シス-1,4-含有量38%)に相当する。この著者の記述に相応して、カーボンブラック不含混合物の次の組成物を組成させる:

せる:

重量部	材料	
100	BUNA (登録商標) CB 35 NF	
0.5	ステアリン酸	
3	酸化亜鉛	
1.5	硫黄、	
12	ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛	加硫系 S 2
1.5	ジベンゾチアジル・ジスルフィド	

または

2.4 ジクミルペルオキシド

または

9.1 ラウロイルペルオキシド

2.5) 2.4と同じカーボンブラック不含の混合物が追加的に以下の成分を含有している:

重量部	材料
60	カーボンブラックCORAX(登録商標)N330
0	[製造元: デグサ(Degussa)社、D-6000 フランクフルト]

35 パラフィン系-ナフテン系油。この油はダーレッケ(Dableke)社、D-2070、アーレンズブルイグ(Ahrensburg)のツダレン(TUDALEN:登録商標)B 80の名称で製造されている(前記のW.ホフマンの書物、第354頁以後参照)。

加硫時間を確かめる為に、加硫計量曲線を記録する。

2.6) スチレン高含有量E-SBR-ゴムを基礎とする混合物

このゴムは前記のパンフレットに記載されており、40%のステレンを含有している。混合物は次の如く組成されている:

重量部	材料
100	BUNA EM 1516
5	酸化亜鉛
2	ステアリン酸
50	カーボンブラックCORAX(登録商標)N330
5	芳香族系油(ガルフ el 3002抽出物)

0.5	硫黄	
1.3	ベンゾチアジル-2-シクロヘキシルスルヘンアミド = CBS (バイエル(Bayer)ブルカジット(Vulkazit)CZ	加硫系 S 2
1.0	テトラメチルチウラム・ジスルフィド=TMTD (バイエル(Bayer)ブルカジット(Vulkazit)チウラム)	

2.7) L-SBR-ゴムを基礎とする混合物

L-SBR-ゴムは、フュルス・アクチエンゲセルジャフトの印刷物4242、1984年11月に出版に記載されておりそして25%のステレンを含有している。L-SBR-ゴムは、15~40重量%のステレンと85~60重量%のブタジエンとをヘキサン中で共重合することによって製造される。このもののムーニー粘度(M_{L(1+4)} 100℃)は35~45の範囲にある。この混合物は、100重量部のBUNA S L 705が使用されている点だけが混合物2.6と相違している。

2.8) スチレン低含有量L-SBR-ゴムを基礎とする
混合物

この混合物は、100 重量部のBUNA SL 704、
スチレン含有量18% のゴムが用いられている点
で混合物2.7 と相違する。

2.9) スチレン高含有量の油エキスパンダー含有
E-SBR-ゴムを基礎とする混合物

この混合物は137.5 重量部のBUNA EM 1721、
37.5phr の高芳香族系油含有ゴムを用いている
点で混合物2.6 と相違する。

2.10) E-SBR- ギムおよびポリオクテニレンを基
礎とする混合物

このゴムは、前記のパンフレットに記載され
ており、23% のスチレンを含有している。ポリ
オクテニレンは1.2)のところに説明してある。

重量部	材料
80	BUNA EM 1500
20	ベステナマ 8012
5	酸化亜鉛
2	ステアリン酸

合物

この混合物は、50重量部のBUNA CB 35 NF お
よび50重量部のBUNA CB 10とを用いる点で2.11
と相違する(Co-触媒によって製造; シス-1,4-
含有量 96 %)。

2.13) イソブレン- ギムを基礎とする混合物
グッドイヤー(Goodyear)社の合成IR- ギムを
用いる。シス- 含有量は97% であり、ムーニー
粘度(HL₍₁₊₁₎; 100℃) は75~95である。

重量部	材料
100	ナットシン(NATSYN:登録商標)
1	2,2,4-トリメチル-1,2-ジハイドロキ ノン(バイエル・ブルカノックス(Bay- er VULKANOX:登録商標)TMO
1.5	N-イソプロピル-N'-フェニル-p- フェ ニレンジアミン = IPPD
5	酸化亜鉛
2.5	ステアリン酸
2.5	飽和カルボン酸のZn- 塩 = アクチブラ スト(AKTIPULAST:登録商標) (ライン

50 カーボンブラック CORAX N220

10 芳香族系油(ガルフ el 3002抽出物) 、
加硫系 S 2(2.6参照)

2.11) ポリブタジエン- ギムとポリオクテニレ
ンとを基礎とする混合物

両方の成分は2.4)および1.2)のところで説明
してある。

重量部	材料
80	BUNA EM 1500
20	ベステナマ 8012
3	酸化亜鉛
2	ステアリン酸
60	カーボンブラック CORAX N330
15	ナフテン系油(グルーパー(GULFAR 608)
1.5	硫黄
0.9	ベンゾチアジール-2- 第三ブチルスル フェニルアミド = TBBS (バイエル・ブルカ ノックス NR)

2.12) 二種のポリブタジエンギムを基礎とする混

- ヘミー(Rhein-Chemie)、D-6800、マ
ンハイム]

50	カーボンブラック CORAX N550
5	ナフテン系油(グルーパー(GULFAR) 、 60 P)
3	硫黄
1	ベンゾチアジール-2- スルホンモルフォ リド = MBS (バイエル・ブルカジイト (Bayer Vulkazit)、MOZ)
0.2	テトラメチルチウラムモノスルフィト = TMTM (バイエル・ブルカジイト(Bay er Vulkazit)チウラムMS)

2.14) イソブチレン- イソブレン- ギムを基礎
とする混合物

このゴムはホフマンの前記文献によると、イ
ソブチレンとイソブレンとを溶液状態で重合し
た共重合体である。製造元の記述によると、不
飽和度は 2モル% であり、ムーニー粘度HL
100 ℃は41~49である。

重量部	材料
100	ESSO BUTYL (登録商標)365
1	TMO(2.14参照)
1.5	IPPD(2.14 参照)
5	酸化亜鉛
1	ステアリン酸
50	カーボンブラック CORAX N550
5	ナフテン系油(GULFPAR 60P)
2	硫黄
1	TMTD(2.6参照)
0.5	2-メルカプトベンゾチアゾール =MBT (バイエル・ブルカジト(Bayer Vul kazit) メルカプト(Mercapto))

2.15) E-SBR-および高いシス含有量のポリブタジ
エン-ゴムとを 基礎とする混合物

重量部	材料
25	BUNA EM 150
75	BUNA CB 10
5	酸化亜鉛
2	ステアリン酸

用いる点で2.13と相違している。

2.18) E-SBR-および二種のイソプレンゴムより
成る混合物

2.13のところに記した高シス含有量のIR- ゴムの他に3,4-成分を有する IR-ゴムを用いる。側鎖基調整剤(ジエチレングリコールのジメチルエーテル)の存在下にブチルリチウムによってヘキサン中でアニオン重合することによって製造される発展生成物が適している。3,4-成分の割合は75~80% であり、ムーニー粘度は約80である。この混合物は、40重量部のNATSYM 2200、40重量部の3,4-IRおよび20重量部のBUNA EM 1502を用いる点で2.13と相違している。

2.19) E-SBR-、イソプレン- およびビニルブタ
ジエンゴムを基礎とする混合物

2.13の所に記載の高シス含有量のIR- ゴムの他に高1,2-結合含有量のBR- ゴムを用いる。ブチルリチウムおよび分子量調整剤(A.P.ハラサ(Halasa)等、J.Polym.Science、第A1部、第10巻、第1319~34頁(1972)参照)の存在下にヘ

50	カーボンブラック CORAX N330
4	ナフテン系油(GULFPAR 60P)
2	ルートゲルスウエルケ(Rütgerswerke)、 D-4100、デュイスブルグ(Duisburg)の クマロン樹脂 B1/65 Kw10
1.6	硫黄
1.5	CBS(2.6 参照)
0.1	TMTM(2.13 参照)

2.16) E-SBR-および低シス含有量のポリブタジ
エンゴムを基礎とする混合物
この混合物は75重量部のBUNA CB 35を用いる
点で2.15と相違している。

2.17) E-SBR および低シス含有量のポリイソブレ
ンゴムとを基礎とする混合物
IR- ゴムは立体特異性Li- 触媒の使用下にヘ
キサン中で重合する(ホフマンの上記の文献)。
シス-1,4- の割合は92% である。ムーニー粘度
ML₍₁₊₄₎、100 °では55~60である。この混合物は
80重量部のシェル・カリフレックス(Shell CARI-
FLEX)IR 305 および20重量部のBUNA EM 1502を

キサン中でアニオン重合することによって製造
される生成物が適している1,2-結合含有量は52
% であり、ムーニー粘度は50である。この混合
物は、40重量部のNATSYM 2200、40重量部の1,
2-BR BUNA IV 1949 および20重量部のBUNA EM
1502を用いる点で2.13と相違する。

2.20) 天然ゴムおよびE-SBR-ゴムとを基礎とす
る混合物

ロールで機械的に分解した(素練りした)NR-
ゴムせいすモークド・シート(smoked sheets)
を用いる。そのデホ(Defo)- 硬度は1000である

重量部	材料
75	シート: デホ(Defo)1000
25	BUNA EM 1500
5	酸化亜鉛
2.5	アクチプラスト(AKTIPLAST: 登録商標) (2.13 参照)
22	カーボンブラック CORAX N330
3	ナフテン系油
2.5	硫黄

0.5 CBS(2.6 参照)

0.2 TMTD(2.6参照)

2.21)天然ゴム、高シス含有量ポリブタジエンおよびE-SBR-ゴムを基礎とする混合物

重量部	材料
50	シート: デホ(Deho)1000
25	BUNA CB 10
25	BUNA EM 1500
3	酸化亜鉛
2	ステアリン酸
22	カーボンブラック CORAX N330
3	ナフテン系油
1.6	硫黄
1.5	CBS(2.6 参照)
0.1	TMTD(2.6参照)

2.22) ポリ-2-クロロブタジエン、アクリル-ブタジエン-ゴムおよびE-SBR-ゴムを基礎とする混合物

40~45のムーニー粘度 $ML_{(1+4)}$:100℃を有するCR-エマルジョン重合体および30+5のムーニー

2 酸化マグネシウム

1 硫黄

1.2 TMD(2.6 参照)

0.2 2-メルカプトイミダゾーリン -ETU
〔バイエル、ブルカジット(Bayer Vulkanizit)MPV/C)〕

2.23) ポリ-2-クロロブタジエンおよびE-SBR-ゴムを基礎とする混合物

この混合物は45重量部のCR(2.22 参照) および45重量部のBUNA EM 1507を用いる点で2.22と相違する。

重量部	材料
25	NBR(2.22参照)
75	BUNA(登録商標) EN 1507
5	酸化亜鉛
1	ステアリン酸
	カーボンブラック CORAX N550
20	メチレン-ビス-チオグリコール酸ブチルエステル〔バイエル、ブルカノーラ(VULKANOL:登録商標) 88〕

粘度および34%のアクリルニトリル含有量を有するNBR-エマルジョン重合体を用いる(バイエル社(Bayer)の刊行物"バイエルプロダクト・フェア・ジ・グミーンダストリー(Bayerprodukte für die Gummiindustrie)"、Best. No. KA 32125:、81年7月参照)。加工助剤として60%のトランス含有量を有するポリオクテニレンおよびポリブタジエンを用いる。

重量部	材料
40	CR(BAYPREN——登録商標——210)
25	NBR(PEBUNAN ——登録商標——N3302NS)
25	BUNA(登録商標) EN 1507
5	VESTENAMER(登録商標)6213
5	BUNA CB 10
1	ジフェニルアミン誘導体-DDA(バイエル VULKANOX:登録商標)
30	カーボンブラック CORAX N550
10	ナフテン系油
5	酸化亜鉛

0.25 硫黄

2.5 TMTD(2.6参照)

1.5 ジベンゾチアゾイルジスルフィド =MB
(バイエル、ブルカジット(Bayer Vulkanizit)DM)

3. 共加硫

3.1) 二段階法に従う射出成形による

中心の棒状栓を備えた型において200mmの直径および3mmの厚さを有する円板を射出成形によって1.1~1.6の材料から製造する。共加硫は同じ型において実施し、その後に6mmの空洞を開けそしてそれぞれPPE-材料より成る射出成形環状物をはめ込む。ゴムが射出される前に、若干の射出成形環状物を加熱された型において記載された時間加熱する。これおよび、それぞれに用いられるゴム組成物の為の選択された共加硫条件を次の表に記載する。

エラストマー-熱可塑性樹脂-結合についての分離力の測定は、DIN 53,531および同53,539によって行う。但し、試料棒状物の幅が25mmの

替わりに30mmでありそして引っ張り速度が50mm / 分の替わりに100mm/分である点は相違する。

3.2) 二段階法によるプレス成形

PPE-材料より成る予備形成した板状物をゴムシートで覆いそして180℃で2分の間、圧縮する。

第1表

射出成形法で共加硫したPPE-材料とフィラーおよび可塑剤含有E-SBR-ゴムとの結合強度

実施例 No.	ゴム	PPE-材料	型温度 (℃)	予備加熱時間 (秒)	共加硫時間 (秒)	接着力 (N)	分離力 (N/mm)	分離法*
3.1.1	2.1	1.1	160	0	150	365	12.2	c
3.1.2	2.1	1.1	160	180	150	325	10.8	c
3.1.3	2.1	1.1	160	0	300	365	12.2	c
3.1.4	2.1	1.1	160	180	300	295	9.8	c
3.1.5	2.1	1.2	160	0	150	355	11.8	c
3.1.6	2.1	1.2	160	0	300	335	11.2	c
3.1.7	2.2	1.2	180	0	150	330	11.0	a
3.1.8	2.2	1.2	180	0	300	275	9.2	a
3.1.9	2.1	1.3	160	0	150	188	6.3	a
3.1.10	2.1	1.3	160	0	300	186	6.2	a
3.1.11	2.1	1.3	180	0	150	154	5.1	a
3.1.12	2.1	1.3	180	0	300	158	5.3	a
3.1.13	2.1	1.4	160	0	150	86	2.9	a
3.1.14	2.1	1.4	160	0	300	82	2.7	a
3.1.15	2.1	1.5	160	0	150	85	2.8	a
3.1.16	2.1	1.5	160	180	150	65	2.2	a
3.1.17	2.1	1.6	160	0	150	60	2.0	a
3.1.18	2.1	1.6	160	180	150	76	2.5	a

* 分離 c (凝集): 分離がエラストマー中で生じる。
方法: a (粘着): 分離がエラストマーとPPE-材料との間で生じる。

第2表

PPE-材料とゴムとの間でプレス成形によって得られる複合体の加硫条件および結合強度

実施例 No.	ゴム	PPE-材料	加硫剤	加硫温度 (℃)	加硫時間 (分)	フィラー	接着力 (N)	分離力	分離法
3.2.1	2.2	1.1	S1	180	3	c.b.	108	3.6	a
3.2.2	2.2	1.2	S1	180	3	c.b.	104	3.5	a
A	2.3	1.1	P2	85	360	c.b.	40	1.3	c
B	2.4	1.1	S2	65	360	-	n.m.	-	c
C	2.5	1.1	S2	65	360	c.b.	n.m.	-	c
D	2.4	1.1	P1	150	120	-	n.m.	-	c
E	2.5	1.1	P1	150	120	c.b.	28	0.9	a
F	2.4	1.1	P2	85	300	-	n.m.	-	c
G	2.5	1.1	P2	85	300	c.b.	16	0.5	a

説明

1. 加硫系を以下の通りに簡略化して記す:

S1=硫黄、N-シクロヘキシル-1-ベンゾチアスルフェンアミド、テトラメチルチウラムジスルフィド、

S2=硫黄、N-ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛

P1=ジクミルベルオキシド、P2=ラウロイルベルオキシド

2. n.m.=測定不能

3. c.b. = カーボンブラック

4. a=粘着 b=凝集

第3表

実施例 No.	ゴム-混合物	共加硫時間 (秒)	接着力 (N)	分離力 (N)	分離法
3.3.1	2.6	4	990	33.0	c
3.3.2	2.7	4	313	10.4	c
3.3.3	2.8	4	365	12.2	c
3.3.4	2.9	4	315	10.5	c
3.3.5	2.10	4	330	11.0	(c)
3.3.6	2.11	6	124	4.1	c
3.3.7	2.12	6	127	4.2	c
3.3.8	2.13	4	300	10.0	c
3.3.9	2.14	4	105	3.5	(c)
3.3.10	2.15	4	415	13.8	c
3.3.11	2.16	4	350	11.7	c
3.3.12	2.17	4	215	7.2	c
3.3.13	2.18	4	185	6.2	c
3.3.14	2.19	4	145	4.8	c
3.3.15	2.20	4	200	6.7	c
3.3.16	2.21	5	300	10.0	c
3.3.17	2.22	4	250	8.3	c
3.3.18	2.23	4	213	7.1	c
3.3.19	2.24	4	102	3.4	a

PPE-材料: 実施例2.10は1.2を、その他は1.1参照
型温度: 180℃ ; 予備加熱時間: なし; c: 凝集
(c): PPE-材料の融解化; a: 粘着。

第1図は、本発明の(実施例3.2.2に従う)

4. 図面の簡単な説明

複合体がルンゲ(Runge) およびドレイフス

第1図は、本発明の実施例と比較例について

(Dreyfuss)に従う比較用系(例G)よりも著し

行った複合体の分離実験の結果をグラフで示し

く大きい最高力(N)を有することを示しているq

たものである。

比較尺度としてこれらの著者によって挙げられ

た接着作業は遇していない。何故ならば、これ

ではエラストマーの変形挙動および流動挙動が

無視されたままであり、試料の寸法に関する

分離力だけが考慮されているからである。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史

第1図は、DIN53,531 T1に従う熱可塑性樹脂

とエラストマーとの複合体の分離実験の結果

をグラフに表したものであり、最高力(ニュ

ートン: N)は自体動く試料用クランプの道程に

依存している。

この分離実験の実験条件は以下の通りである:

引っ張り速度: 100mm/分、

室内条件: 230℃/50%(湿度)、

試料の寸法:

1, 100mm b 30mm h (熱可塑性樹脂) 4mm

h₂ (エラストマー) 2mm

第1図

